

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-48967

(P2003-48967A)

(43) 公開日 平成15年2月21日 (2003. 2. 21)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テ-コード* (参考)
C 0 8 G 63/672		C 0 8 G 63/672	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	CFD	C 0 8 J 5/00	4 J 0 2 9
// C 0 8 L 67:02		C 0 8 L 67:02	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2001-237381(P2001-237381)	(71) 出願人	000000952 カネボウ株式会社 東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(22) 出願日	平成13年8月6日 (2001. 8. 6)	(71) 出願人	596154239 カネボウ合繊株式会社 大阪府大阪市北区梅田一丁目2番2号
		(72) 発明者	川辺 雅之 山口県防府市鐘紡町4番1号カネボウ合繊株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂およびそれからなる成形品

(57) 【要約】

【課題】柔軟性に優れ、かつ透明性と耐熱性を有するポリエステル樹脂およびそれからなる成形品を提供する。

【解決手段】テレフタル酸を主たるジカルボン酸成分とし、エチレングリコールを主たるジオール成分とするポリエステルであって、ジオール成分中に平均分子量1000~1800のポリオール化合物を40~55重量%含することを特徴とするポリエステル樹脂。

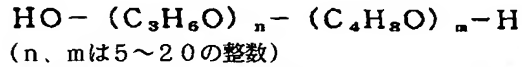
$$\text{HO}-(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_n-(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_m-\text{H}$$

(n、mは5~20の整数)

【特許請求の範囲】

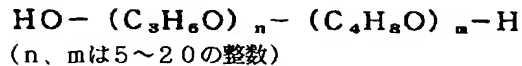
【請求項1】 テレフタル酸を主たるジカルボン酸成分とし、エチレングリコールを主たるジオール成分とするポリエステルであって、ジオール成分中に(化1)で示される平均分子量1000～1800のポリオール化合物を40～55重量%含有することを特徴とするポリエステル樹脂。

【化1】



【請求項2】 テレフタル酸を主たるジカルボン酸成分とし、エチレングリコールを主たるジオール成分とするポリエステルであって、ジオール成分中に(化2)で示される平均分子量1000～1800のポリオール化合物を40～55重量%含有するポリエステル樹脂からなる成形品。

【化2】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、押出成形品および射出成形品に用いられるポリエステル樹脂に関し、さらに詳しくは、ポリエチレンテレフタレート樹脂よりも耐衝撃性に優れ、かつ透明性と耐熱性を有するポリエステル樹脂およびそれからなる押出成形品および射出成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート(以下PETと記す)に代表されるポリエステル樹脂は、優れた機械的特性、耐熱性、耐薬品性を有するためにボトル、フィルム、シート、繊維として広く使用されている。また、優れた透明性に注目して、波板やチューブなどの押出成形品や化粧品容器やビールグラス、日用雑貨などの射出成形品として利用する試みがなされている。しかしながら、一般的なPET樹脂は剛性が強く柔軟性に劣り、柔軟性を要望される押出成形品や射出成形品などの用途には用いることができない。

【0003】一方、代表的な柔軟性を有する樹脂として軟質ポリ塩化ビニル樹脂が挙げられる。軟質ポリ塩化ビニル樹脂は、柔軟性、透明性、耐熱性、成形性に優れた樹脂として、シート、フィルム、チューブなどの押出成形品として広く利用されている。しかし、この優れた特性とは別に、材料内に塩素を多量に含んでいることからごみ焼却時のダイオキシン発生源として問題視されており、さらに柔軟性を持たせるために多量に添加されるフタル酸エステルをはじめとする可塑剤に対しても環境ホルモンとしての作用が疑われている。

【0004】軟質塩化ビニル樹脂に代わる柔軟性樹脂として、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフ

イン樹脂がある。これらの樹脂は柔軟性に優れるものの、押出成形品や射出成形品に要求される透明性が得られない。

【0005】また、特開昭57-192452号公報や特開平3-252419号公報には、ダイマー酸またはダイマージオールを共重合した柔軟性を有するポリエステル樹脂が提案されているが、長鎖の脂肪族化合物を使用することによる耐熱性の低下は避けられない。

【0006】本発明者らは、柔軟性に優れ、かつ透明性と耐熱性を有するポリエステル樹脂の開発に取り組み、特定のポリオール化合物をジオール成分として用いることにより柔軟性に優れた透明耐熱ポリエステル樹脂が得られることを発見し本発明に到達した。

【0007】

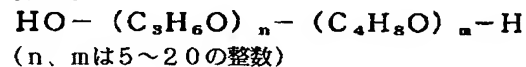
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解消し、柔軟性に優れ、かつ透明性と耐熱性を有するポリエステル樹脂およびそれからなる成形品を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は、テレフタル酸を主たるジカルボン酸成分とし、エチレングリコールを主たるジオール成分とするポリエステルであって、ジオール成分中に(化3)で示される平均分子量1000～1800のポリオール化合物を40～55重量%含することを特徴とするポリエステル樹脂によって達成される。

【0009】

【化3】



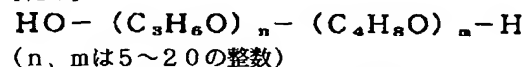
【0010】

【発明の実施の形態】本発明のポリエステル樹脂は、テレフタル酸を主たる酸成分とし、エチレングリコールを主たるジオール成分として、所定量のポリオール化合物を加えて従来公知の方法により重縮合して得られたものである。

【0011】本発明のポリエステル樹脂に含まれるポリオール化合物は、(化4)で示される化合物を主成分とするもので、その平均分子量は1000～1800である。さらに、1000～1500であることがより好ましい。平均分子量が1000より少ない場合は、得られるポリエステルの柔軟性が十分ではなく、平均分子量が1800を超える場合は得られるポリエステルの透明性が低下する。

【0012】

【化4】



【0013】本発明のポリエステル樹脂において、ポリオール化合物の含有量は全ジオール成分に対して40～

55重量%である。ポリオール化合物の含有量が40重量%に満たない場合は、得られるポリエステルは柔軟性が十分ではなく、55重量%を超える場合は、得られるポリエステルの耐熱性が低下する。

【0014】本発明のポリエステル樹脂は、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールまたはその誘導体、およびポリオール化合物からなる原料を、アンチモン、チタン、ゲルマニウム、スズ、亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素含有化合物を触媒として、エステル化反応工程、液相重縮合反応工程、必要に応じて固相重合反応工程、さらに加熱処理工程により製造される。

【0015】エステル化反応工程は、240～280℃の温度で、20～300KPaの圧力において行われる。この際、テレフタル酸とジオール成分とのエステル化反応によって生成した水のみ系外に放出される。このエステル化反応工程において、塩基性化合物を少量添加した場合、副反応生成物の少ないポリエステルが得られる。このような塩基性化合物として、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ベンジルメチルアミンなどの3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの4級アミンなどが挙げられる。

【0016】液相重縮合反応工程は、アンチモン、チタン、ゲルマニウム、スズ、亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素含有化合物触媒の存在下、250～300℃の温度で、13.3～665Paの減圧下において行われる。液相重縮合反応工程では、上記エステル化反応工程において得られたテレフタル酸とジオール成分との低次縮合物から、未反応のジオール成分を系外に留去させる。

【0017】本発明で用いられる重縮合反応触媒としては、二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラブトキシドなどのゲルマニウム化合物、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酒石酸アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモン化合物、テトラブチルチタネートなどのチタン化合物、酢酸スズなどのスズ化合物、酢酸亜鉛などの亜鉛化合物が挙げられる。中でも、得られる樹脂の色調および透明性の点でゲルマニウム化合物が好ましい。重縮合反応触媒は、所定触媒濃度の水溶液またはエチレングリコール溶液として添加される。

【0018】液相重縮合反応工程において、ポリエステルの熱分解などの副反応を防止するために安定剤を添加しても良い。安定剤としては、トリメチルリン酸、トリエチルリン酸、トリフェニルリン酸などのリン酸エステル、亜リン酸、ポリリン酸などのリン化合物、ヒンダードフェノール系の化合物などが挙げられる。

【0019】本発明の液相重縮合反応工程で得られるポリエステルの極限粘度は、0.40～0.70dl

／gである。また、必要に応じて固相重縮合反応により極限粘度0.60～1.00dl／gのポリエステル樹脂を得ることもできる。固相重縮合反応は、180～220℃の温度で、減圧または不活性ガス雰囲気下、5～40時間行われる。

【0020】本発明のポリエステル樹脂は、DSC（示差走査熱量計）を用いて昇温速度10℃／分にて測定したガラス転移温度が50℃以上であることが好ましく、60℃以上であることがより好ましい。ガラス転移温度が50℃より低い場合は、得られる成形品の耐熱性が不十分である。

【0021】本発明のポリエステル樹脂は、JIS K 7171「プラスチック—曲げ特性の試験方法」に準じて測定した曲げ弾性率が1.5MPa未満であることが好ましく、1.0MPa未満であることがより好ましい。曲げ弾性率が1.5MPa以上では柔軟性が不十分である。

【0022】本発明のポリエステル樹脂は、公知の方法によって押出成形品および射出成形品に成形される。例えば、シート押出成形品は、ポリエステル樹脂をベント付シート押出成形機に供給し、樹脂の熔融温度において所定のTダイからシート上に押し出し、冷却ロールにより冷却固化することにより得られる。また、射出成形品は、ポリエステル樹脂を乾燥により水分率を100ppm以下とした後射出成形機に供給し、樹脂の熔融温度において所定形状の金型に射出成形し、金型内で冷却固化することにより得られる。

【0023】

【発明の効果】本発明のポリエステル樹脂は、柔軟性に優れており、かつ透明性と耐熱性を有するために押出成形品および射出成形品として広く使用することができる。

【0024】

【実施例】以下、実施例によって本発明を詳細に説明する。各物性の測定および評価は下記の方法に従った。

【0025】（1）極限粘度（IV）

ポリエステル樹脂をフェノール／テトラクロロエタン＝60／40（重量比）の混合液に溶かし、自動粘度測定装置（柴山科学製 SS-270LC）を用いて20℃にて測定した。

【0026】（2）ガラス転移温度

パーキンエルマー社製DSC（示差走査熱量計）を用いて、昇温速度10℃／分にて測定した。

【0027】（3）ポリエステル構成成分の定量（NMR測定）

ポリエステル樹脂をトリフルオロ酢酸とクロロホルムの1：1（重量比）混合溶液に溶解し、テトラメチルシランを標品として混合して、バリアン社製FT-NMR（型式300MG）を用いて測定した。

【0028】（4）柔軟性（曲げ弾性率）

本発明のポリエステル樹脂を乾燥後、巾6.0±0.1 mm、高さ13.0 mm、長さ130 mmの曲げ試験片に熔融成形し、曲げ試験機（オリエンテック社製テンシロン型式RTM-500）によりJIS K 7171に準じて測定した。

○：曲げ弾性率1.5 MPa未満

×：曲げ弾性率1.5 MPa以上

【0029】（5）透明性（プレートヘーズ）

本発明のポリエステル樹脂を乾燥後、厚み6 mmの平板プレートに熔融成形し、ヘーズメーター（日本電色社製ヘーズメーター300A）によりJIS K 7105に準じて測定した。

○：ヘーズ1.0%未満

×：ヘーズ1.0%以上

【0030】（6）耐熱性（熱変形温度）

本発明のポリエステル樹脂を乾燥後、巾6.0±0.1 mm、高さ13.0 mm、長さ130 mmの曲げ試験片に熔融成形し、荷重たわみ温度試験機（東洋精機製作所製 ヒートデストーションテスタ 型式S3-MH）によりJIS K 7207に準じて測定した。（昇温速度 120℃/時間、荷重45.1 N/cm²）

○：熱変形温度50℃以上。

*

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ポリオール	平均分子量	1000	1800	1500	1500
	添加量 (wt%)	47	47	40	55
粘度 (dI/g)		0.76	0.75	0.78	0.77
ガラス転移温度(℃)		52	41	50	40
透明性	ヘーズ (%)	0.6	0.8	0.6	0.7
	○	○	○	○	○
柔軟性	弾性率 (MPa)	1.48	1.29	1.47	1.24
	○	○	○	○	○
耐熱性	熱変形温度 (℃)	64	53	60	52
	○	○	○	○	○
耐衝撃性	アイゾット 衝撃値 (J/m)	35	45	35	45

【0034】

※ ※【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ポリオール	平均分子量	1500	1500	500	3000
	添加量 (wt%)	35	60	47	47
粘度 (dI/g)		0.68	0.65	0.43	0.70
ガラス転移温度(℃)		62	31	50	51
透明性	ヘーズ (%)	0.6	0.6	0.8	45.8
	○	○	○	○	×
柔軟性	弾性率 (MPa)	2.23	0.58	2.73	1.92
	×	×	○	×	×
耐熱性	熱変形温度 (℃)	76	42	63	63
	○	○	×	○	○
耐衝撃性	アイゾット 衝撃値 (J/m)	22	75	22	30

*×：熱変形温度50℃未満。

【0031】（7）耐衝撃性（アイゾット衝撃強度）

本発明のポリエステル樹脂を乾燥後、厚さ6.35 mmアイゾット衝撃試験片に熔融成形し、アイゾット衝撃試験機（上島製作所製 UFインパクトテスター）によりJIS K 7110に準じて測定した。

【0032】実施例1～4、比較例1～4

ステンレス製オートクレーブに表1に示した所定量のテレフタル酸成分とエチレングリコールを、グリコール成分が酸成分に対してモル比1.2となるように仕込み、さらに所定量のポリオール化合物を加えて、250℃、300 KPaにてエステル化反応を行った。エステル化反応終了後、所定量の二酸化ゲルマニウムを重縮合触媒として加え、285℃、133 Paの減圧下で重縮合反応を行なった。二酸化ゲルマニウムは0.8重量%の水溶液として添加した。重縮合反応後のポリエステルはガット状に押出した後、水中カッターを用いて切断した。得られたポリエステル樹脂のNMRによって解析した組成および物性評価結果を表1および表2に示す。

【0033】

【表1】

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F071 AA45 AA47 AF20 AF23 AF26
AF30 AF45 BA01 BB05 BB07
BC07
4J029 AA03 AB01 AC02 AE01 BA03
CB06 JE182 JF181 JF321
JF361 JF371 JF471